

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-328202

(43)Date of publication of application : 15.11.2002

(51)Int.Cl.

G02B 1/11

B32B 7/02

C08J 7/04

C09D 1/00

C09D 5/28

C09D183/08

// C08L101:00

(21)Application number : 2001-131053

(71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 27.04.2001

(72)Inventor : INOMATA HIROYUKI

SAITO YASUHIRO

(54) LOW REFLECTIVE RESIN BASE MATERIAL AND METHOD FOR MANUFACTURING  
THE SAME

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To manufacture a low reflective resin base body at a low cost by forming a single-layer antireflection film having good adhesion property to a resin base body, on the surface of the base body.



**SOLUTION:** A coating liquid containing one kind or more of organic silicon compounds or their hydrolyzed products containing at least an organic silicon compound having amino groups is applied on the surface of a resin base body 4 and dried to form a primary coating film 2 on the surface of the resin base body 4. Then a silicon dioxide film 2 having  $\leq 1.40$  refractive index and a rugged surface is formed on the primary coating film to manufacture

the antireflective resin base body.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-328202

(P2002-328202A)

(43)公開日 平成14年11月15日(2002. 11. 15)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
G 0 2 B 1/11		B 3 2 B 7/02	1 0 3 2 K 0 0 9
B 3 2 B 7/02	1 0 3	C 0 8 J 7/04	C E R Z 4 F 0 0 6
C 0 8 J 7/04	C E R		C E Z 4 F 1 0 0
	C E Z	C 0 9 D 1/00	4 J 0 3 8
C 0 9 D 1/00		5/28	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-131053(P2001-131053)

(22)出願日 平成13年4月27日(2001. 4. 27)

(71)出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号

(72)発明者 猪又 宏之

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番28号

日本板硝子株式会社内

(72)発明者 斉藤 靖弘

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番28号

日本板硝子株式会社内

(74)代理人 100096541

弁理士 松永 孝義

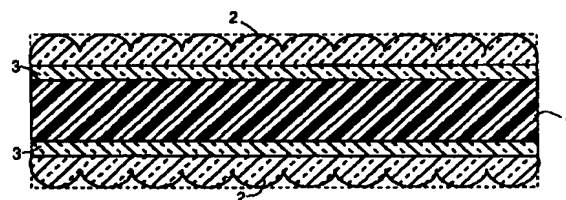
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低反射樹脂基材及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 樹脂基材の表面に基材との密着性のよい、単層の反射防止膜を形成して、低反射樹脂基材を低コストで製造すること。

【解決手段】 樹脂基材4の表面にアミノ基を有する有機珪素化合物を少なくとも含む1種以上の有機珪素化合物もしくはその加水分解物を含有する塗布液を樹脂基材の表面に塗布し、前記塗布液を乾燥することにより樹脂基材4の表面に第一次被膜2を形成し、前記第一次被膜2の上に屈折率が1.40以下であり、表面が凹凸形状である二酸化珪素膜2を形成させ反射防止樹脂基材の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アミノ基を有する有機珪素化合物を少なくとも含む1種以上の有機珪素化合物もしくはその加水分解物を含有する塗布液を樹脂基材の表面に塗布し、前記塗布液を乾燥することにより樹脂基材の表面に第一次被膜を形成し、前記第一次被膜の上に屈折率が1.40以下であり、表面が凹凸形状である二酸化珪素膜を形成させたことを特徴とする低反射樹脂基材の製造方法。

【請求項2】 前記凹凸形状を有する二酸化珪素膜は、二酸化珪素を飽和させた珪弗化水素酸水溶液と、前記樹脂基材の表面に形成された第一次被膜とを接触させることにより形成することを特徴とする請求項1記載の低反射樹脂基材の製造方法。

【請求項3】 (a) 前記塗布液は、有機官能基を有する有機珪素化合物またはその加水分解物を1種または複数種含み、(b) 前記有機官能基は、アミノ基、ビニル基、メタクリロキシル基またはメチル基から選ばれる官能基を含み、(c) 前記有機官能基を有する有機珪素化合物またはその加水分解物のうち、少なくとも1種がアミノ基を含む有機官能基を含有する有機珪素化合物もしくはその加水分解物であることを特徴とする請求項1または2記載の低反射樹脂基材の製造方法。

【請求項4】 前記塗布液中の全有機珪素化合物に占めるアミノ基を含む有機官能基を含有する有機珪素化合物の比率が質量比で20%以上であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の低反射樹脂基材の製造方法。

【請求項5】 前記塗布液を塗布して得られる第一次被膜の膜厚は5～50nmであることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の低反射樹脂基材の製造方法。

【請求項6】 前記樹脂基材は、ポリオレフィン系樹脂、ポリシクロオレフィン系樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂又はポリカーボネート樹脂であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の低反射樹脂基材の製造方法。

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれかに記載の低反射樹脂基材の製造方法で作製される表面に凹凸形状を有する低反射樹脂基材。

【請求項8】 請求項6記載の表面に凹凸形状を有する低反射樹脂基材を用いる低反射物品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面の反射率を低減させた樹脂基材、その製造方法及び前記低反射樹脂基材を用いる低反射物品に関する。さらには、表面の反射率を低減させるための単層膜を形成した樹脂基材、その製造方法及び前記低反射樹脂基材を用いる低反射物品に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、情報通信関連技術の発展にともない、携帯電話や携帯用パソコンなど、持ち運びの容易な軽量・小型の情報端末機器に対する需要が高まってきている。これらの情報端末機器は、液晶表示装置やエレクトロミネッセンス表示装置などの、情報を表示するためのディスプレイ装置を有している。

【0003】屋外で使用されることが予想される情報端末機器用のディスプレイ装置には、表示画面の視認性の良さ、軽量性及び耐衝撃性が従来に増して強く求められている。そして、特にディスプレイ装置を構成する透明基板及びディスプレイ装置を保護するための保護カバーとして用いられる透明基板には、ディスプレイ装置の表示画面の視認性の良さ、軽量性及び耐衝撃性を有することが必要である。

【0004】また、プロジェクション型表示装置の光学系などに用いられる光学レンズ、レンズアレイ、プラズマディスプレイの前面フィルター用基板、自動車のフロントパネルの保護カバーなどの用途に用いられる基材においても高透過率、軽量性、耐衝撃性が求められている。

【0005】前記透明基板や光学レンズ基材として、従来はガラス材料が多く使用されてきた。しかしながら、近年、これらの用途にガラス材料に代えて樹脂材料が使われ始めている。その理由は、樹脂材料は一般的に同じ厚さのガラス材料に比べて軽量であり、また、ガラス材料に比べてより高い耐衝撃性を有しているためである。

【0006】また、表示画像の視認性を改良したり、光のより高い透過率を確保するために、樹脂材料から成る透明基板の表面に反射防止膜を多層膜として、又は単層膜として形成することが行われている。

【0007】多層膜の反射防止膜を基材表面に被覆する方法としては、透明基材上に相対的に高屈折率を有する膜と相対的に低屈折率を有する膜とをこの順に積層する方法や、前記積層方法で相対的に高屈折率と低屈折率を有する膜を多数積層して多層膜を得る方法（例えば、特開平4-357134号公報）がある。

【0008】上記した樹脂材料などから成る基材上に膜を被覆する方法としては、ゾルゲル方法、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法などが広く知られている。

【0009】また、単層の反射防止膜を基材表面に被覆して基材表面の反射率を低減する方法としては、基材表面に、該透明基材の屈折率より屈折率の低い膜を形成する方法が知られている。

【0010】その中には、ガラス上にゾルゲル法で多成分の金属酸化物膜を形成し、次いで、多成分の金属酸化物膜を加熱処理により分相させ、その後、分相した金属酸化物膜を弗化水素酸でエッチングして各相のエッチング速度の差を利用して多孔質化する方法（例えば、S. P. Mukherjeeら、J. Non-Cryst. Solids, Vol. 48, p177 (1982)）

が提案されている。

【0011】さらに別の方法として、ガラス上にゾルゲル法により酸化マグネシウムと二酸化珪素との複合膜を形成させた後、高温（310-350℃）でフッ素を含有するガス中にさらして酸素をフッ素と置換することにより複合膜の屈折率を小さくする方法（J. H. Simmonsら、J. Non-Cryst. Solids, Vol. 178, p166（1994））が提案されている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、樹脂材料からなる基材上に反射防止膜を形成する場合には次のような問題があった。すなわち、膜を形成する方法に関しては、ゾルゲル法、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法などが挙げられるが、いずれも高温や真空を伴う工程が含まれ、とりわけ基材を高温にする工程がある場合には、樹脂基材では高温プロセスにおいて変形・変質が生じるおそれがあり、また、樹脂からガスが放出して膜の光学特性（屈折率、透過率）を変化させ、所望の特性の反射防止膜を形成することが困難であった。また、真空成膜プロセスでは真空装置内で樹脂からガスが放出されるために膜の形成に必要な高真空が得られなくなるので、所望の特性の反射防止膜を形成することが困難であった。

【0013】さらに、樹脂基材上に無機材料からなる膜を形成すると、両者の熱膨張係数が互いに異なるために膜の形成後に膜にクラックが発生したり、樹脂基材と無機材料から成る膜との界面の密着性が乏しいために膜が樹脂基材から剥離する問題があった。

【0014】また、反射防止膜を2層以上の多層膜から構成する場合には、光学設計により確実に反射防止効果を奏することができるものの、反射率の入射角依存性があり、また、膜のコーティング回数が2回以上必要となるために製造コストを下げるのが難しい問題点がある。

【0015】一方、反射防止膜を単層で構成する場合には、多層膜に比べて反射率の入射角依存性が小さく、また波長依存性が小さいために低反射の波長帯域が広いという利点を有する。さらに製造の低コスト化を促進することが容易であるという格別の利点を有する。

【0016】しかし、単層の反射防止膜を形成する方法である前述した二つの従来技術は、その製造工程の中に高温プロセスを含むので、樹脂基材に反射防止膜を形成する方法としては適当ではない。さらに、前述した二つの従来技術の方法では、一旦金属酸化物膜を形成した後、加熱処理とエッチング処理を施したり、一旦金属酸化物膜を形成した後、ガスとの化学反応処理を施すので、単層の反射防止膜でありながら、製造コストの低廉化を促進することが難しい。

【0017】ところで、ポリカーボネート樹脂やアクリ

ル樹脂の樹脂基材に有機珪素化合物からなる第一次被膜を形成し、この第一次被膜上に均一な厚さの二酸化珪素膜を形成する方法が、例えば特許第2027498号公報、特許第2027501号公報に開示されている。

【0018】前記特許公報に記載された第一次被膜上に二酸化珪素膜を形成する方法は有機珪素化合物からなる被膜を形成した樹脂基材を二酸化珪素が過飽和状態で含まれる珪弗化水素酸水溶液に浸漬する方法であり、この方法によると室温で二酸化珪素膜を形成することができ、かつ樹脂基材との密着性が良好な二酸化珪素膜を形成することができる。前記特許公報には記載されている。

【0019】この方法によれば、樹脂基材の表面に単層の二酸化珪素膜を形成できるが、得られた二酸化珪素膜は、その屈折率を小さくするために特に制御されたものではないので、反射防止膜としては利用できなかった。

【0020】本発明の課題は、上記の従来技術の問題点を解決し、樹脂基材の表面に基材との密着性のよい単層の反射防止膜を室温及びそれに近い温度で形成して、低反射樹脂基材を低コストで製造することである。

【0021】

【課題を解決するための手段】本発明の反射防止樹脂基材の製造方法は、樹脂基材の表面に有機珪素化合物を含有する塗布液を塗布し、前記塗布液を乾燥することにより樹脂基材の表面に第一次被膜を形成し、前記第一次被膜の上に屈折率が1.40以下で、表面が凹凸形状を有する二酸化珪素膜を形成させたものである。

【0022】前記塗布液は、（a）有機官能基を有する有機珪素化合物またはその加水分解物を1種または複数種含み、（b）前記有機官能基は、アミノ酸、ビニル基、メタクリロキシル基またはメチル基から選ばれる官能基を含み、（c）前記有機官能基を有する有機珪素化合物またはその加水分解物のうち、少なくとも1種がアミノ基を含む有機官能基を有する有機珪素化合物もしくはその加水分解物である。

【0023】前記塗布液中の有機珪素化合物に占めるアミノ基を含む有機官能基を有する有機珪素化合物の比率が質量比で20%以上である。

【0024】前記凹凸形状を有する二酸化珪素膜は、二酸化珪素を飽和させた珪弗化水素酸水溶液と、前記樹脂基材の表面に形成された第一次被膜とを接触させることにより形成する。

【0025】また、前記樹脂基材は特に限定されないが、ポリオレフィン系樹脂、ポリシクロオレフィン系樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂のいずれかを用いることができる。

【0026】このようにして形成された表面が凹凸形状を有する二酸化珪素膜は、多孔質膜のように体積中に空気を多く含むので、平滑な二酸化珪素膜（波長550nmの光に対する屈折率は1.43）よりも屈折率が低下

10

20

30

40

50

する。

【0027】この結果、本発明の二酸化珪素膜は、より大きい反射防止効果を奏する単層の反射防止膜とすることができる。

【0028】また本発明には、上記の製造方法で得られた表面凹凸形状を有する反射防止樹脂基材及び前記低反射樹脂基材を用いる低反射物品も含まれる。

【0029】図1に本発明で得られる低反射樹脂基材の断面構造図を示すが、樹脂基材4の両面に第一次被膜3、3を塗布し、その上に凹凸形状の二酸化珪素膜2、2を形成している。

【0030】以下、本発明の樹脂基材、第一次被膜および二酸化珪素膜について詳述する。

【0031】＜樹脂基材＞本発明に使用される樹脂基材は特に限定されないが、ポリメチルメタクリレートやポリカーボネート等が用いられるほか、特開平6-168625号公報記載のシクロペンテン系重合体から成るポリオレフィン樹脂、特開平10-152549号公報記載のノルボルネン系開環重合体から成るポリオレフィン樹脂等は、寸法安定性が高く、耐熱性、耐薬品性を兼ね備えた材料であり、光学的性質に優れていることから好ましい樹脂基材である。

【0032】樹脂基材の形状も特に限定されないが、平板状の他に、曲面状、箱状、レンズ状など、目的とする用途に合わせてどのような形状でも良い。これらの形状に樹脂を形成する方法についても、射出成形、押し出し成形等、形状に合わせて適当な成形方法を用いることができる。

【0033】また、樹脂基材は用途によっては透明基材であることが必要であるが、透明基材に限らない。

【0034】＜第一次被膜＞本発明においては、樹脂基材の表面に予め有機珪素化合物からなる第一次被膜を形成し、次いで、第一次被膜が形成された樹脂基材を二酸化珪素が過飽和状態で含まれる珪弗化水素酸水溶液に浸漬して二酸化珪素膜を形成する。

【0035】有機珪素化合物からなる第一次被膜を樹脂基材の表面に形成することで樹脂基材表面にシラノール基が導入され、過飽和状態の珪弗化水素酸水溶液から析出した二酸化珪素が前記シラノール基を介して二酸化珪素膜を形成できるようになる。

【0036】第一次被膜は、樹脂基材に1種または複数の有機珪素化合物を含有する塗布液を塗布し、塗布液を乾燥させることにより形成される。乾燥方法は、風乾で行えばよく、乾燥を促進させるために、熱などのエネルギーを与えてもよい。

【0037】上記の塗布液には1種または複数の有機珪素化合物を含み得るが、その中には少なくともアミノ基を含む有機官能基を有する有機珪素化合物が含まれることが必要である。アミノ基を含む有機官能基を有する有機珪素化合物は樹脂基材との相互作用で被膜の密着性を

向上させる働きを有する。

【0038】第一次被膜中にアミノ基を含む有機官能基を有する有機珪素化合物が一定量以上の比率で存在すると、二酸化珪素が過飽和状態で含まれる珪弗化水素酸水溶液に接触させて二酸化珪素膜を形成させる際に、半球を並べたような表面凹凸形状を有する二酸化珪素膜が形成される。

【0039】この理由は明確には説明できないが、第一次被膜表面に配向したアミノ基の作用により離散的に二酸化珪素膜の成長起点が形成されるため、その起点から成長した二酸化珪素膜は、半球を並べたような表面凹凸形状を有する二酸化珪素膜となるものと考えられる。

【0040】第一次被膜形成用の塗布液には、アミノ基を含む有機官能基含有有機珪素化合物の他に、ビニル基、メタクリロキシル基またはメチル基から選ばれる官能基を含む有機官能基を含有する有機珪素化合物もしくはその加水分解物を1種または複数添加することもできる。これらの官能基を含む有機官能基を有する有機珪素化合物またはその加水分解物を含有する塗布液から形成された第一次被膜は、その上に形成される二酸化珪素膜の膜厚の均一性を向上させるので、好ましい。

【0041】上記第一次被膜形成用の塗布液中の有機珪素化合物に占めるアミノ基を含む有機官能基を含有する有機珪素化合物の比率が質量比で20%以上であると、半球を並べたような形状の二酸化珪素膜の凹凸表面のサイズを大きくすることが可能となるので好ましい。

【0042】このようにして形成された表面に凹凸形状を有する二酸化珪素膜は、多孔質膜のように体積中に空気を多く含むので、平滑な二酸化珪素膜（波長550nmの光に対する屈折率は1.43）よりも屈折率が低下する。この低屈折率の二酸化珪素膜は単層の反射防止膜として機能する。

【0043】前記塗布液中の有機珪素化合物に占めるアミノ基を含む有機官能基を含有する有機珪素化合物の比率は質量比で20%以上であればよく、上限は特に定める必要はない。塗布液中の有機珪素化合物のすべてがアミノ基を含む有機官能基を有するものであっても差し支えない。

【0044】アミノ基を含む有機官能基を有する有機珪素化合物の前記比率が大きくなると、二酸化珪素膜の凹凸形状の分布が不規則になる傾向があるので、前記不規則性が増大しないように前記比率を質量比で100%以下の範囲で調整すればよい。特に樹脂基材がポリオレフィン樹脂の場合には、アミノ基を含む有機官能基を含有する有機珪素化合物の比率を質量比で80%以下とすることが望ましい。

【0045】このようにアミノ基を含む有機官能基を含有する有機珪素化合物に、ビニル基、メタクリロキシル基またはメチル基から選ばれる官能基を含む有機官能基を含有する有機珪素化合物を組み合わせ、その比率を

変化させることにより、二酸化珪素膜の表面の凹凸形状の大きさを略平滑面から粒子状面まで制御することができる。

【0046】上記有機珪素化合物は、一般式(1)



ここで、 $R^1$  はアミノ基、ビニル基、メタクリロキシル基またはメチル基を有する有機官能基であり、 $R^2$  はアルコキシ基、アセトキシ基及び塩素から選ばれる1種または複数の加水分解性基であり、 $n$  は3以下の整数で表される。

【0047】一般式(1)の珪素化合物の具体例は次の通りであるが、これらに限定されるものではない。また一般式(1)の1種または複数の有機珪素化合物を第一次被膜形成用に用いるが、その中で、少なくともアミノ基を有する一般式(1)の珪素化合物は必須の成分として用いる。

【0048】3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジアセトキシシラン、3-アミノプロピルトリアセトキシシラン

【0049】3-(N-アリルアミノ)プロピルメチルジメトキシシラン、3-(N-アリルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-(N-アリルアミノ)プロピルメチルジエトキシシラン、3-(N-アリルアミノ)プロピルトリエトキシシラン、3-(N-アリルアミノ)プロピルメチルジアセトキシシラン、3-(N-アリルアミノ)プロピルトリアセトキシシラン

【0050】N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジアセトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリアセトキシシラン

【0051】ビニルメチルジクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン

【0052】3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジクロロシラン、3-メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラ

ン、3-メタクリロキシプロピルトリアセトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリクロロシラン

【0053】2-メタクリロキシエチルメチルジメトキシシラン、2-メタクリロキシエチルメチルジエトキシシラン、2-メタクリトキシエチルメチルジクロロシラン、2-メタクリロキシエチルジメチルメトキシシラン、2-メタクリロキシエチルジメチルエトキシシラン、2-メタクリロキシエチルトリメトキシシラン、2-メタクリトキシエチルトリエトキシシラン、2-メタクリロキシエチルトリアセトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリクロロシラン

【0054】ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン

【0055】有機珪素化合物またはその加水分解物を含む塗布液を塗布して得られる第一次被膜の膜厚は5~50nmであることが好ましい。この膜厚の範囲とすることにより、複雑な形状を有する基材の表面にも均一に第一次被膜が成膜でき、また二酸化珪素膜の密着性を確保できるとともに、二酸化珪素膜の表面形状を確実に制御することができる。

【0056】塗布膜の溶媒は有機珪素化合物を溶解するものであれば何でも良いが、エタノールや2-プロパノールなどのアルコール類、エチルセロソルブやブチルセロソルブなどのセロソルブ類、エチレングリコールなどのグリコール類が好ましい。

【0057】また、第一次被膜の塗布方法は、樹脂基板の形状に合わせて公知の技術を用いれば良く、特に限定されない。ディップコータ、スピンコータ、ロールコータ、スプレーコータ、カーテンコータ等のコーティング装置を用いた方法や、スクリーン印刷、グラビア印刷、曲面印刷などの各種印刷法が用いられる。

【0058】樹脂基材の種類や表面状態によっては、上記塗布液をはじくなどして均一に塗布できなかつたり、膜との密着性が不十分になったりする場合があるが、例えば有機溶媒による脱脂洗浄や超音波洗浄などによる基材表面の洗浄や、コロナ放電処理、プラズマ処理、紫外線照射処理、紫外線オゾン処理等の表面改質を行うことで改善できる。特にポリオレフィン樹脂では、これらの表面改質により密着性が著しく改善される場合がある。

【0059】<二酸化珪素膜>第一次被膜を形成した樹脂基材を、二酸化珪素が過飽和状態で含まれる珪弗化水素酸水溶液と接触させて、第一次被膜上に二酸化珪素膜を形成させることが好ましい。この方法は真空装置や高温処理が不要な、室温で実施可能な成膜プロセスであり、有機珪素化合物からなる第一次被膜を形成させた樹脂基材の表面に、緻密な二酸化珪素膜が形成できる。

【0060】このとき、第一次被膜にアミノ基を含む有

機官能基を含有する有機珪素化合物が一定の比率以上に含まれるようにすれば、前述のように二酸化珪素膜の表面を凹凸形状とすることができる。

【0061】二酸化珪素が過飽和状態で含まれる珪弗化水素酸( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ )溶液(以下、「処理液」と略称する)としては、珪弗化水素酸水溶液に二酸化珪素(シリカゲル、エアロゲル、シリカガラス、そのほか二酸化珪素含有物等)を溶解させた後、水又は試薬(ホウ酸、塩化アルミニウム、金属アルミニウム、その他)を添加するか、処理液の温度を上昇させる等の手段で二酸化珪素を過飽和状態に溶解したものが使用される。

【0062】本発明において、第一次被膜付き樹脂基材と接触させる処理液中の珪弗化水素酸の濃度としては、1~4モル/リットルが好ましく、特に3モル/リットルより濃い珪弗化水素酸水溶液に二酸化珪素を飽和させた後、水で希釈して1~4モル/リットルの濃度としたものは膜形成速度が速く、効率よく膜形成が行えるので好ましい。

【0063】また、該処理液は

(a)樹脂基材との接触時においても、①連続的にホウ酸や塩化アルミニウム等の添加剤水溶液が添加、混合されている、②アルミニウム等の金属が溶解、混合されている、③温度を一時冷却して二酸化珪素を飽和させ、その後再び温度を上昇させる等の手段によって常時過飽和度が維持されている処理液であり、(b)一分間あたり処理液全量の3%以上の処理液がフィルターで濾過され、循環使用される処理液であることが好ましい。

【0064】ここで、処理液を樹脂基材と接触させるときに、①連続的にホウ酸等の水溶液を添加混合したり、②アルミニウム等の金属を溶解混合するのは、被膜の形成速度を向上させるために好ましい。ホウ酸の場合、その添加量は、処理液中の珪弗化水素酸1モルに対して $5 \times 10^{-4}$ モル/hr~ $1.0 \times 10^{-3}$ モル/hrの範囲が好ましく、また、金属アルミニウムを溶解させる場合には、その溶解量は処理液中の珪弗化水素酸1モルに対して $1 \times 10^{-3}$ モル/hr~ $4 \times 10^{-3}$ モル/hrの範囲が好ましい。

【0065】また、樹脂基材と接触させるために珪弗化水素酸濃度が3%以上の処理液を循環させることが均質な被膜を連続的に得るために効果的であり、フィルターで処理液を濾過することは粒子の付着の無い被膜を得るために好ましい。

【0066】また、珪弗化水素濃度が3質量%以上の処理液を循環させることが均質な被膜を連続的に得るために効果的であり、フィルターで処理液を濾過することは粒子の付着の無い被膜を得るために好ましい。

【0067】処理液を浸漬槽に入れて樹脂基材と接触させる場合には、浸漬中の樹脂基材の表面において該処理液が層流となって流れるようにすることがムラのない均質な被膜を得るために効果的である。

【0068】なお、このような析出法によって得られる二酸化珪素膜中には、吸着水やシラノール基が含まれており、これらを除去するためには、該被膜に高周波長による加熱処理を施すことが好ましい。

【0069】このようにして、表面に凹凸形状を有する二酸化珪素膜が、低温プロセスで、密着性良く樹脂基材の全面に同時に形成することができる。また二酸化珪素膜表面の凹凸形状の大きさが成膜と同時に制御されて形成できるので、成膜後に凹凸形状を付与するための工程が不要となり製造コストを抑えることができる。

【0070】以上の方法により、本発明の反射防止膜は、携帯端末機器用ディスプレイ装置、プロジェクション型表示装置の光学系などに用いられる光学レンズ、レンズアレイ、プラズマディスプレイの前面フィルター用基板、自動車のフロントパネルの保護カバーなどの用途で用いられる樹脂基材の反射防止膜として好適に使用することができる。

【0071】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態について説明する。

実施例1

日本ゼオン(株)製のシクロオレフィン(型番:1060R)を押し出し成形して得られた基板(サイズ:100mm×150mm×2mm)に信光電気計装(株)製のコロナ放電表面改質装置「コロナマスター」PS-1M型を用いて出力が最高約14000ボルトの可変電圧、約15kHzの周波数のコロナ放電処理を毎秒5mmの速度で実施し、ポリオレフィン基板表面の水の接触角が40度となるようにした。

【0072】次いで、3-アミノプロピルトリメトキシシランを0.08質量%とビニルトリエトキシシランを0.32質量%含むエタノール溶液を調整し、さらに加水分解性基が加水分解するのに必要な量の水を添加し、十分攪拌して塗布液とした。コロナ放電処理を実施した樹脂基板に対して、ディッピング法で前記塗布液を塗布し、自然乾燥させて第一次被膜を形成した。

【0073】その後、30℃の液温で二酸化珪素が過飽和状態となった濃度が2.5モル/リットル珪弗化水素酸( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ )溶液に第一次被膜付き樹脂基板を浸漬した。なお、浸漬時間は厚さが100nmの二酸化珪素膜が得られるのに必要な時間とした。この二酸化珪素膜の膜厚は表面粗さ計Alpha-Step500型を用いて二酸化珪素膜の凸部の頂点と未成膜部との段差から求めた。その後、樹脂基板を取り出して水で洗浄した後に電気オーブンで50℃、1時間の乾燥を行った。

【0074】樹脂基板上に形成された二酸化珪素膜の凹凸形状の分布は均一で、ムラ等の外観上の不具合はなかった。

【0075】ニチバン(株)製のセロハンテープを二酸化珪素膜上に貼り付けた後に、勢い良く引き剥がす方法



で被膜の密着性を評価したところ、膜は全く剥離せず密着性に問題はなかった。

【0076】この凹凸形状の二酸化珪素膜を両面に形成した樹脂基板について、島津製作所製分光光度計UV-3100型を用いて、入射角5°での波長550nmの可視光反射率を測定し、その結果を表1に示した。樹脂基板のみの反射率は8.3%であることから、凹凸形状の二酸化珪素膜を形成することにより、反射率が5%以上低下した。

【0077】この二酸化珪素膜の膜厚と反射率から計算される屈折率は1.40であった。

#### 【0078】実施例2

実施例1のビニルトリエトキシシラン濃度を0.16質量%としたこと以外は実施例1と同様の方法で第一次被膜及び凹凸形状の二酸化珪素膜（膜厚100nm）を形成し、その光学特性を測定した。その結果を表1に示す。

#### 【0079】実施例3

実施例1の3-アミノプロピルトリメトキシシラン濃度を0.24質量%に、ビニルトリエトキシシラン濃度を0.16質量%としたこと以外は実施例1と同様の方法で第一次被膜及び凹凸形状の二酸化珪素膜（膜厚100nm）を形成し、その光学特性を測定した。その結果を表1に示す。

#### 【0080】実施例4

実施例1の3-アミノプロピルトリメトキシシラン濃度を1.00質量%としたこと以外は実施例1と同様の方法で第一次被膜及び凹凸形状の二酸化珪素膜（膜厚100nm）を形成し、その光学特性を測定した。その結果を表1に示す。

#### 【0081】実施例5

実施例1のビニルトリエトキシシランの代わりにメチルトリメトキシシランを用いたこと以外は実施例1と同様の方法で第一次被膜及び凹凸形状の二酸化珪素膜（膜厚90nm）を形成し、その光学特性を測定した。その結果を表1に示す。

#### 【0082】実施例6

実施例1の日本ゼオン（株）製のシクロオレフィン（型番：1060R）の代わりに同じ日本ゼオン（株）製のシクロオレフィン（型番：330R）を押し出し成形して得られた基板（サイズ：100mm×150mm×2mm）を用いたこと以外は実施例1と同様の方法で第一次被膜及び凹凸形状の二酸化珪素膜（膜厚100nm）を形成し、その光学特性を測定した。その結果を表1に示す。

#### 【0083】実施例7

実施例6の3-アミノプロピルトリメトキシシラン濃度を0.24質量%に、ビニルトリエトキシシラン濃度を0.16質量%としたこと以外は実施例6と同様の方法で第一次被膜及び凹凸形状の二酸化珪素膜（膜厚100

nm）を形成し、その光学特性を測定した。その結果を表2に示す。

#### 【0084】実施例8

ポリメチルメタクリレートを射出成型して得られた市販のアクリル基板（サイズ：100mm×150mm×2mm）を30℃のエタノールに浸漬して20分間超音波照射して表面処理を行い、基板をエタノール中から引き上げて自然乾燥させた。

【0085】次いで、3-アミノプロピルトリメトキシシランを0.08重量%と3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを0.32重量%含むエタノール溶液を調整し、さらに加水分解性基が加水分解するのに必要な量の水を添加し、十分攪拌して塗布液とした。表面処理を実施した樹脂基板に対して、ディッピング法で前記塗布液を塗布し、自然乾燥させて第一次被膜を形成した。

【0086】その後、実施例1と同様の方法で凹凸形状の二酸化珪素膜（膜厚90nm）を形成し、その光学特性を測定した。その結果を表2に示す。

#### 【0087】実施例9

実施例8の3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン濃度を0.16質量%としたこと以外は実施例8と同様の方法で第一次被膜及び凹凸形状の二酸化珪素膜（膜厚100nm）を形成し、その光学特性を測定した。その結果を表2に示す。

#### 【0088】実施例10

実施例8の3-アミノプロピルトリメトキシシラン濃度を1.00質量%としたこと以外は実施例8と同様の方法で第一次被膜及び凹凸形状の二酸化珪素膜（膜厚100nm）を形成し、その光学特性を測定した。その結果を表2に示す。

#### 【0089】実施例11

3-アミノプロピルトリメトキシシランを1.00質量%含むエタノール溶液を調製し、さらに加水分解性基が加水分解するのに必要な量の水を添加し、十分攪拌して塗布液とした。

【0090】市販のポリカーボネート基板（サイズ：100mm×100mm×1mm）に対して、ディッピング法で前記塗布液を塗布し、自然乾燥させて第一次被膜を形成した。

【0091】その後、実施例1と同様の方法で凹凸形状の二酸化珪素膜（膜厚100nm）を形成し、その光学特性を測定した。その結果を表2に示す。

#### 【0092】実施例12

3-アミノプロピルトリメトキシシランを0.08質量%とし、さらにビニルトリエトキシシランを0.32質量%加えたこと以外は実施例11と同様の方法で第一次被膜及び凹凸形状の二酸化珪素膜（膜厚100nm）を形成し、その光学特性を測定した。その結果を表2に示す。

【0093】表1、表2に示すように、実施例1～12の二酸化珪素膜の屈折率はいずれも1.40以下であり、本実施例によらない（通常の）二酸化珪素膜の屈折率1.43～1.46より小さく、その結果樹脂基板の反射率を大きく低下させたことが確認された。

#### 【0094】比較例1

実施例1のビニルトリエトキシシラン濃度を0.64質量%としたこと以外は実施例1と同様の方法で第一次被膜及び二酸化珪素膜（膜厚100nm）を形成し、その光学特性を測定した。その結果を表3に示す。得られた二酸化珪素膜の表面形状はSEM観察により平坦であり、凹凸形状が得られていないので屈折率低下は認められないことが分かった。

#### 【0095】比較例2

実施例1の3-アミノプロピルトリメトキシシラン濃度を0.004質量%に、ビニルトリエトキシシラン濃度を0.396質量%としたこと以外は実施例1と同様の方法で第一次被膜及び二酸化珪素膜（膜厚100nm）を形成し、その光学特性を測定した。その結果を表3に示す。二酸化珪素膜の表面形状はほとんど平坦であり、屈折率は比較例1とほぼ同じであった。

#### 【0096】比較例3

実施例1の3-アミノプロピルトリメトキシシラン濃度を0.32質量%に、ビニルトリエトキシシランの代わりに3-グリシドキプロピルトリメトキシシラン（有機官能基がエポキシ基）を1.00質量%加えたこと以外は実施例1と同様の方法で第一次被膜及び凹凸形状の二酸化珪素膜を形成しようとしたが、二酸化珪素は粒子状に析出してしまい膜が得られなかった。

#### 【0097】比較例4

実施例8の3-アミノプロピルトリメトキシシラン濃度を0.16質量%に、3-メタクリロキシプロピルトリ

メトキシシランの代わりにビニルトリエトキシシランを0.96質量%を加えたこと以外は実施例8と同様の方法で第一次被膜及び二酸化珪素膜（膜厚100nm）を形成し、その光学特性を測定した。その結果を表3に示す。二酸化珪素膜の表面形状はほとんど平坦であり、屈折率は比較例1とほぼ同じであった。

#### 【0098】比較例5

実施例8の3-アミノプロピルトリメトキシシラン濃度を2.00質量%に、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの代わりに3-グリシドキプロピルトリメトキシシランを1.00質量%を加えたこと以外は実施例8と同様の方法で第一次被膜及び二酸化珪素膜を形成しようとしたが、二酸化珪素は粒子状に析出してしまい膜が得られなかった。

#### 【0099】比較例6

3-アミノプロピルトリメトキシシランを0.08質量%とし、さらにビニルトリエトキシシランを0.64質量%加えたこと以外は実施例11と同様の方法で第一次被膜及び凹凸形状の二酸化珪素膜（膜厚100nm）を形成し、その光学特性を測定した。その結果を表3に示す。二酸化珪素膜の表面形状はほとんど平坦であり、屈折率は比較例1とほぼ同じであった。

#### 【0100】比較例7

3-アミノプロピルトリメトキシシランを0.32質量%とし、さらに3-グリシドキプロピルトリメトキシシランを1.00質量%加えたこと以外は実施例11と同様の方法で第一次被膜及び二酸化珪素膜を形成しようとしたが、二酸化珪素は粒子状に析出してしまい膜が得られなかった。

#### 30 【0101】

#### 【表1】

例	樹脂板	第一次被膜			二酸化珪素被膜			
		3-アミノプロピルトリメトキシラン濃度	他に加えた有機珪素化合物の濃度	全シラン濃度に占めるアミノシランの比率	厚み	屈折率	可視光(550nm)反射率	基板のみからの反射率低下
実施例1	ポリオレフィン系樹脂1	0.08%	ビニルトリエトキシラン0.32%	20%	100nm	1.40	3.1%	-5.2%
実施例2	ポリオレフィン系樹脂1	0.08%	ビニルトリエトキシラン0.16%	33%	100nm	1.38	2.3%	-6.0%
実施例3	ポリオレフィン系樹脂1	0.24%	ビニルトリエトキシラン0.16%	60%	100nm	1.37	2.0%	-6.3%
実施例4	ポリオレフィン系樹脂1	1.00%	ビニルトリエトキシラン0.32%	76%	100nm	1.40	3.1%	-5.2%
実施例5	ポリオレフィン系樹脂1	0.08%	メチルトリメトキシラン0.32%	20%	90nm	1.40	3.1%	-5.2%
実施例6	ポリオレフィン系樹脂2	0.08%	ビニルトリエトキシラン0.32%	20%	100nm	1.40	3.0%	-5.3%

[濃度は質量%]

【表2】

例	樹脂板	第一次被膜			二酸化珪素被膜			
		3-アミノプロピルトリメトキシシラン濃度	他に加えた有機珪素化合物の濃度	全シラン濃度に占めるアミノシランの比率	厚み	屈折率	可視光(550nm)反射率	基板のみからの反射率低下
実施例7	ポリオレフィン系樹脂2	0.24%	ヒニルトリエトキシシラン0.16%	60%	100nm	1.37	2.2%	-6.1%
実施例8	ポリメチルメタクリレート	0.08%	3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン0.32%	20%	90nm	1.40	3.8%	-3.7%
実施例9	ポリメチルメタクリレート	0.08%	3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン0.16%	33%	100nm	1.37	2.3%	-5.2%
実施例10	ポリメチルメタクリレート	1.00%	3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン0.32%	76%	100nm	1.38	3.1%	-4.4%
実施例11	ポリカーボネート	1.00%	(添加せず)	100%	100nm	1.40	2.3%	-7.1%
実施例12	ポリカーボネート	0.08%	ヒニルトリエトキシシラン0.32%	20%	100nm	1.38	1.6%	-7.8%

[濃度は質量%]

【表3】

例	樹脂板	第一次被膜			二酸化珪素被膜			
		3-アミノプロピルトリメトキシシラン濃度	他に加えた有機珪素化合物の濃度	全シラン濃度に占めるアミノシランの比率	厚み	屈折率	可視光(550nm)反射率	基板のみからの反射率低下
比較例1	ポリオレフィン系樹脂1	0.08%	ビニルトリエトキシシラン0.64%	11%	100nm	1.43	4.0%	-4.3%
比較例2	ポリオレフィン系樹脂1	0.004%	ビニルトリエトキシシラン0.396%	1%	100nm	1.43	4.2%	-4.1%
比較例3	ポリオレフィン系樹脂1	0.32%	3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1.00%	24%	(膜にならず)	—	—	—
比較例4	ポリメチルメタクリレート	0.16%	ビニルトリエトキシシラン0.96%	14%	100nm	1.43	5.0%	-2.5%
比較例5	ポリメチルメタクリレート	2.00%	3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1.00%	67%	(膜にならず)	—	—	—
比較例6	ポリカーボネート	0.08%	ビニルトリエトキシシラン0.64%	11%	100nm	1.43	3.0%	-6.4%
比較例7	ポリカーボネート	0.32%	3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1.00%	24%	(膜にならず)	—	—	—

[濃度は質量%]

## 【0102】

【発明の効果】本発明によれば、表面に凹凸形状を有する二酸化珪素膜が、低温プロセスで、密着性良く樹脂基材の全面に同時に形成することができる。また二酸化珪素膜表面の凹凸形状の大きさが成膜と同時に第一次被膜中の有機珪素化合物の種類と配合比率により制御されて形成できるため、凹凸形状を付与するための後工程が不要であり製造コストを抑えることができる。

\*

## 30\*【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の低反射樹脂基材の断面図である。

## 【符号の説明】

- 1 本発明の実施により得られる物品
- 2 表面に凹凸形状を有する二酸化珪素膜
- 3 第一次被膜
- 4 樹脂基材

【図1】

